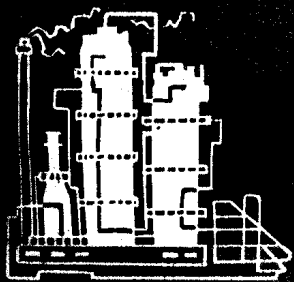


# 基础化学工程



## 内 容 提 要

本书包括气体吸收、液体精馏、塔设备及液-液萃取等四章。可供高等院校化工类各专业教学、参考之用；也可供工厂、设计或研究单位的技术人员参考。

## 基 础 化 学 工 程

中 册

上海化工学院

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海新华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 16 字数 383,000  
1978 年 5 月第 1 版 1978 年 5 月第 1 次印刷

书号: 15119·1915 定价: 1.65 元

# 目 录

第五章 气体吸收 .....	1
第一节 概述 .....	1
一、气体吸收在化工中的应用(1) 二、填料吸收塔及吸收过程中的基本问题(3)	
第二节 吸收操作的原理 .....	4
一、相平衡——吸收的限度(4) 二、吸收剂的用量(12) 三、吸收机理(15)	
第三节 填料塔的设计计算 .....	23
一、塔填料的选择(23) 二、塔的泛点与塔径计算(27) 三、填料层的压强降(30) 四、填料层高度的计算(32)	
第四节 附属设备 .....	43
一、填料塔的附属设备(43) 二、流程布置(48)	
第五节 解吸(提馏) .....	49
第六节 其他类型吸收设备 .....	50
一、工业用吸收罐(50) 二、喷洒式吸收器(50) 三、鼓泡式吸收器和板式塔(51) 四、湍球塔(51)	
第七节 几个问题的讨论 .....	52
一、分子扩散系数(52) 二、传质系数的求取(53) 三、非等温吸收(58) 四、高浓度气体吸收的计算(61)	
第八节 化学吸收 .....	64
一、化学吸收机理(64) 二、伴有不可逆化学反应的吸收速率(65) 三、化学吸收的设备计算(68)	
第九节 设计参考资料——多组分吸收计算 .....	69
一、理论板数的计算(70) 二、板效率 $\eta'$ (73)	
第六章 液体精馏 .....	77
第一节 引言 .....	77
第二节 精馏原理 .....	78
一、双组分溶液的汽液相平衡(78) 二、相对挥发度(84) 三、精馏原理(87)	
第三节 双组分连续精馏塔的计算 .....	89
一、求取理论板数的途径(89) 二、物料衡算、操作线方程(90) 三、图解法计算理论板数(94)	
四、回流比(102) 五、理论板数的捷算法(106) 六、板效率(108) 七、精馏装置的热量衡算(112)	
八、填料精馏塔(116)	
第四节 分批精馏(间歇精馏) .....	117
一、回流比维持恒定的操作(118) 二、馏出液组成维持恒定的操作(122)	
第五节 多组分精馏 .....	126
一、多组分精馏流程方案的选择(126) 二、多组分系统的汽液平衡(127) 三、关键组分及组分的分布(136) 四、最小回流比( $R_m$ )(140) 五、捷算法估算理论板数(142) 六、刘易士-麦提逊逐板计算法(144)	

第六节 特殊蒸馏 .....	150
一、恒沸蒸馏(151) 二、萃取蒸馏(153) 三、恒沸蒸馏与萃取蒸馏的比较(156) 四、水蒸汽蒸馏(156)	
第七节 设计参考资料——恒沸蒸馏和萃取蒸馏的计算 .....	158
一、非理想溶液的活度系数计算(158) 二、恒沸蒸馏计算(161) 三、萃取蒸馏计算(165)	
第七章 塔设备 .....	176
第一节 概述 .....	176
一、塔设备的一般要求(176) 二、塔设备的分类(176)	
第二节 板式塔 .....	177
一、泡罩塔(177) 二、浮阀塔(178) 三、筛板塔(181) 四、舌形和浮舌塔板(183) 五、浮动喷射塔(184) 六、穿流塔板(185) 七、板式塔的比较与改进(186)	
第三节 浮阀塔的设计计算 .....	187
一、浮阀塔的操作性能图(188) 二、塔径( $D$ )(189) 三、塔板间距( $H_T$ )(191) 四、液流程数(192) 五、溢流装置(193) 六、塔盘上浮阀数和开孔率(198) 七、塔板布置(199) 八、塔板压降和淹塔情况校核(200) 九、雾沫夹带(202) 十、浮阀塔板设计基本程序与计算举例(203)	
第四节 填料塔 .....	209
一、普通填料塔的放大问题(209) 二、波纹填料塔(211) 三、高效填料与多管填料塔(212) 四、乳化(填料)塔(215) 五、板式塔与填料塔的比较(216)	
第五节 塔设备的选型 .....	217
第八章 液-液萃取 .....	220
第一节 基本原理 .....	220
一、引言(220) 二、液-液相平衡(221) 三、萃取操作流程(224) 四、溶剂的选择(226) 五、影响萃取操作的主要操作因素(228)	
第二节 液-液萃取设备 .....	229
一、萃取设备概述(229) 二、混合-沉降器(231) 三、筛板萃取塔(233) 四、填料萃取塔(233) 五、转盘萃取塔(234) 六、往复筛板萃取塔(235) 七、脉冲萃取塔(236) 八、离心萃取机(236) 九、萃取设备的选择(237)	
第三节 萃取设备的计算 .....	238
一、萃取设备计算概述(238) 二、逆流萃取平衡级数的图解法(239) 三、逆流萃取平衡级数的实验测定(242) 四、效率(243) 五、微分萃取塔塔高的计算(244) 六、筛板萃取塔的化工设计(246)	

# 第五章 气体吸收

## 第一节 概 述

### 一、气体吸收在化工中的应用

气体吸收是用适当的液体吸收剂处理气体混合物以除去其中的一种或多种组分的操作,在合成氨、三酸、石油化工以及废气处理等部门获得广泛的应用。

图5-1所示为某焦化厂中粗苯生产的流程。炼焦时含有芳香烃(苯、甲苯等)的煤气由塔I底部进入,塔顶用泵打入精馏煤焦油的产品焦油洗油。洗油即是吸收剂,用以洗涤并回收煤气中的芳香烃。在整个回收装置以及各个洗涤塔中,煤气和吸收剂是按逆流方式输送的。从最后一个塔排出的洗油中含有较浓的芳香烃,送去脱吸再生,循环使用。

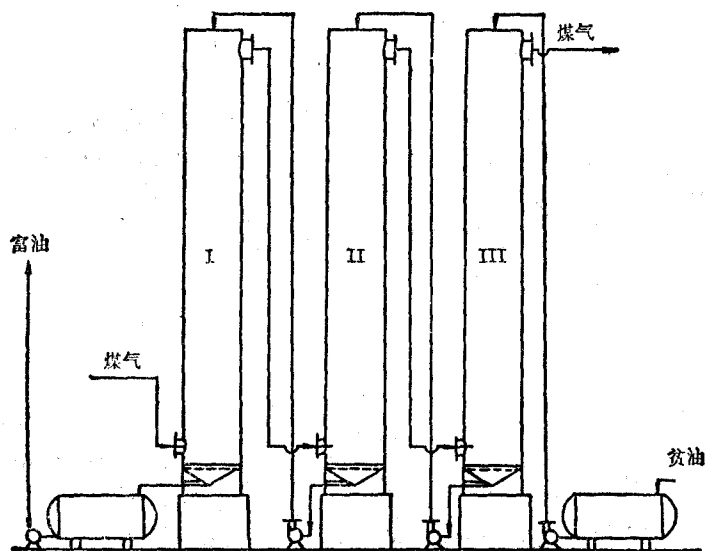


图5-1 粗苯回收流程

吸收的好坏用吸收率(或回收率)来表示。如进塔I的煤气中芳香烃的最初含量约30~35 [克/标准米<sup>3</sup>],用 $C_1$ 表示,在正常操作时,回收后的煤气中芳香烃含量应不超过2 [克/标准米<sup>3</sup>],用 $C_2$ 表示,则回收率:

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (5-1)$$

代入数据,洗油吸收煤气中芳香烃的吸收率约为:

$$\eta = \frac{30 - 2}{30} \times 100\% = 93\%$$

从粗苯回收可知, 气体吸收的基本原理是利用气体混合物中各组分在某一液体吸收剂中的溶解度不同, 从而将其中溶解度最大的组分分离出来。如芳香烃在洗油中有大的溶解度, 煤气则不溶解而得分离。因此, 吸收操作的特点是在这个过程中在两相间有物质传递现象发生, 即组分(如苯)由气相不断转入液相(洗油)之中, 所以也称它为传质操作。同时, 从洗油吸收芳香烃的吸收率来看, 这个吸收过程是不完全的, 在出塔气中尚含有不超过 2 [克/标准米<sup>3</sup>]的芳香烃。因此, 生产上提出了一些需要解决的问题, 即吸收究竟能进行到什么程度? 吸收的完全与否同哪些因素有关? 如何提高回收率? 根据洗油吸收芳香烃的生产中发现, 芳香烃的回收率与喷入吸收塔的洗油量有很大关系, 当洗油量不足时, 出塔气带走的芳香烃增大, 回收率降低; 但洗油量太多时, 回收率虽提高, 洗油中芳香烃的浓度却要降低, 致使从洗油中蒸出芳香烃时的蒸汽消耗量增大。这就又提出一个吸收剂的用量问题, 即为完成一定的吸收任务, 究竟怎样确定一个恰当的吸收剂用量。

以上粗苯回收仅是吸收操作的一个典型实例, 目前工业生产中吸收操作的应用远不限于此, 经常遇到的为下列几个方面:

(1) 用适当的液体吸收气体以获得成品。例如用 93% 的硫酸吸收  $\text{SO}_3$  气体制取 98% 硫酸, 用水吸收  $\text{HCl}$  气制盐酸, 用水吸收  $\text{NO}_2$  制硝酸, 以及用水吸收甲醇氧化反应气中的甲醛制取福尔马林等等。

(2) 吸收气体混合物中一个或几个组分, 以分离混合气体。例如合成橡胶工业中用酒精吸收反应气, 以分离丁二烯及烃类气体; 石油化工中裂解原料气用油吸收精制; 用水吸收丙烯氨氧化法反应气中的丙烯腈; 以及上述炼焦副产物回收工业中用洗油吸收苯等等。

(3) 用适当的液体吸收剂吸收混合气体中的有害组分, 以达到气体的净制。这种场合所要吸收的组分含量虽低, 但对以后的工艺或环境危害很大, 因而必须除去。例如合成氨原料气中的  $\text{CO}_2$  用碱液或高压水,  $\text{CO}$  用醋酸铜氨液吸收以除去; 聚氯乙烯原料气中  $\text{H}_2\text{S}$  等杂质用次氯酸钠溶液吸收去除, 以及用碱液或水吸收氯乙烯气体中的  $\text{HCl}$  加以排除等。

(4) 回收气体混合物中的有用组分, 以达综合利用目的。例如用吸收方法从烟道气中回收  $\text{CO}_2$  或  $\text{SO}_2$  以制取其他产品, 这样不但可以物尽其用, 还可以消除“三废”, 改善环境卫生。

从上述化工生产吸收实例中可以看到, 在吸收过程中, 有的并不伴有明显的化学反应, 可以当作单纯的物理溶解过程, 如用液态烃吸收气态烃, 用水吸收  $\text{CO}_2$  等; 有的则在吸收过程中伴有明显化学反应, 如用水吸收  $\text{NO}_2$  制硝酸, 用碱液吸收  $\text{CO}_2$  等。因此, 通常按照吸收过程是否伴有化学反应将吸收区分为化学吸收和物理吸收两大类, 而且前者远比后者复杂。本章是以物理吸收(又称简单吸收)为主要讨论对象。

在下面的讨论中, 把吸收操作中所用的液体称为吸收剂, 被吸收的气体为可溶气体、溶质或组分, 其余不被吸收的气体称为惰性气体或载体。

选择吸收剂是吸收操作的重要环节。能不能选取一种性能优良的吸收剂, 往往是吸收操作良好与否的关键。选择吸收剂通常从下列各个方面考虑:

(1) 为了提高吸收速度, 增大溶质吸收率, 减少吸收剂用量, 要求对可溶气体的溶解度尽可能大, 对其余组分则尽可能小;

(2) 为了减少设备费用, 尽量不采用腐蚀性介质;

(3) 为了减少吸收剂的损失, 要求它的蒸气压要尽可能低;

- (4) 粘度要低,比热不大,发泡性差;
- (5) 尽可能无毒、难燃,且化学性能稳定以及冰点较低;
- (6) 来源充沛、价格低廉,最好能就地或本厂取材,又易再生。

在上面讨论过的吸苯实例中,选用的吸收剂洗油基本上符合这些要求,尤其是取自本厂,用于本厂,十分方便。如果对  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$  选取吸收剂时,一般可以从碱土金属盐的水溶液中结合考虑上述因素而选定。

应注意到,在现代化学工业中,吸收某一组分气体往往既可以采用物理吸收,也可以采用化学吸收,这就与吸收剂的选择密切相关。例如,  $\text{CO}_2$  可以用水吸收,也可以用  $\text{NaOH}$  溶液吸收。在同一类吸收方法中,也有不同的吸收剂可选,例如,可以用水洗  $\text{CO}_2$ ,也可以用甲醇洗  $\text{CO}_2$ 。对同一种吸收剂又可选用不同的操作条件,例如,可采用常压水洗  $\text{CO}_2$  或高压水洗  $\text{CO}_2$ 。这些都要和化学工艺条件以及当时当地的具体情况结合考虑后才能作出正确的判断,以便得到技术上的可能性和经济上的合理性相统一的结果。

吸收操作又可分为单组分吸收和多组分吸收。前者指混合气体中只有一个组分能溶解于液体,比较简单;后者指能溶解的组分不止一个,比较复杂。当然,严格地说,吸收操作中所谓不溶解的惰性气体或载体,多少也会被溶解一点,并难免对其后的过程产生一些影响,只是其溶解的量很少,在吸收计算中可以忽略而已。

由于目前工业生产上化学吸收多于物理吸收,所以本章准备在着重介绍单组分物理吸收的基础上,再简单介绍化学吸收等内容。

## 二、填料吸收塔及吸收过程中的基本问题

从上节的讨论已经知道,要使吸收操作能够进行,必须选用一定的液体溶剂,使混合气体和液体溶剂相互充分接触,利用各组分在液体中的溶解度不同,达到分离的目的。吸收设备使混合气体和液体吸收剂有机会充分接触。

通常,气体吸收常用的典型设备是塔设备,其中有板式塔和填料塔两类。从整个化学工业中的吸收来看,填料塔又比较典型。因此,本章重点介绍填料吸收塔。

填料吸收塔的简单构造如图 5-2 所示。它的外观是一个圆筒形设备,外壳由钢板焊成,中间填充着各种类型的填料。塔底有支承栅板,用以支承填料。塔顶液体入口处装有液体喷洒装置,图示为莲蓬头,以保证液体能均匀地喷淋到整个塔截面上。操作时气体由塔底引入,自下而上地在填料的间隙中通过,从塔顶引出;液体吸收剂经喷洒装置自上而下沿填料层表面向下流动,由塔底引出。气液两相互成逆流在填料表面上进行接触,因此整个填料表面上应被液体润湿,从而使气液两相能够有效的接触。填料塔较高时,通常使填料在塔内分层安装,层与层间装设一液体再分布器,以便将沿壁流下的液体重新再分配到截面中心,以保证整个填料表面都能得到很好的润湿。因此,填料塔包括有外壳、填料、液体喷淋装置、液体再分配装置和气液进出口。其中填料是提供气液两相传质表面的部分,生产中要求完成的吸收任务,必须由一定的传质面积来保证,而此传质面积取决于一定容积中的填料数目,所以必须确定塔的容

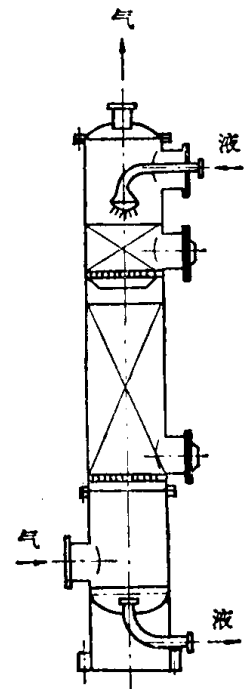


图 5-2 填料塔示意图

积,即塔径和塔高,通常称之为填料塔的主要尺寸。由于不同形式的填料其单位容积的表面积不同,所以在确定塔径和塔高之前需要选定填料的型式。此外,对于现有的设备来说,存在着提高生产能力,增大吸收速率的问题。

综上所述,吸收过程中需要解决的基本问题可以归纳为:

- (1) 吸收进行的限度及其影响因素;
- (2) 确定吸收剂的用量;
- (3) 选择填料,确定塔的直径和高度;
- (4) 提高吸收塔的生产能力的措施。

本章将以物理吸收为重点,填料吸收塔为典型,围绕上述四个方面的问题,进行分析讨论。

## 第二节 吸收操作的原理

本节将介绍气液相平衡、物料衡算、吸收过程的机理以及吸收速率式等内容,借以回答上节所提出的前两个问题,并为解决后两个问题打下基础。

### 一、相平衡——吸收的限度

#### 1. 气相和液相组成的表示法

由上述内容已知,气体吸收的根本依据是气体在液体中的溶解度。在讨论溶解度之前,必须对组成的表示方法有所了解。

由于气相和液相组成浓度在生产中需要加以分析控制,工程计算上又要作为依据,从使用时方便出发,于是就出现了很多种表示方法。例如,在化工厂中任何一个吸收操作岗位记录上常常可以看到如下的数据:

×塔进口气中含××	3.5%
×塔出口气中含××	50[ppm],或×[克/标准米 <sup>3</sup> ]
×液 中 含××	0.75[克分子/升]
×液 中 含××	200[克/升]

等等。它们各自的含义,相互间的关系,下面分别予以介绍:

(1) 重量分数和分子分数: 这是一相的组分重量或公斤分子数对该相的总重量或总公斤分子数之比。如用  $G$  表示总重,因  $G_A$ 、 $G_B$ 、 $G_C$ 、…分别表示该相所含组分  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、…的重量,那么各组分的重量分数是:

$$a_A = \frac{G_A}{G}, \quad a_B = \frac{G_B}{G}, \quad a_C = \frac{G_C}{G}, \quad \dots \quad (5-2)$$

式中:  $a_A$ 、 $a_B$ 、 $a_C$ 、…——分别表示组分  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、…的重量分数,且有

$$a_A + a_B + a_C + \dots = 1$$

同理,如果用  $n$  表示一相含有公斤分子总数,用  $n_A$ 、 $n_B$ 、 $n_C$ 、…分别表示该相所含组分  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、…的公斤分子数,那么就有:

$$x_A = \frac{n_A}{n}, \quad x_B = \frac{n_B}{n}, \quad x_C = \frac{n_C}{n}, \quad \dots \quad (5-3)$$

式中:  $x_A$ 、 $x_B$ 、 $x_C$ 、…——分别表示  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、…组分的分子分数,且有



$$x_A + x_B + x_C + \dots = 1$$

如取 1[公斤]总重为计算基准, 因为各组分的分子数为:

$$n_A = \frac{a_A}{M_A}, \quad n_B = \frac{a_B}{M_B}, \quad n_C = \frac{a_C}{M_C}, \quad \dots$$

以及  $n = n_A + n_B + n_C + \dots = \frac{a_A}{M_A} + \frac{a_B}{M_B} + \frac{a_C}{M_C} + \dots = \sum \frac{a}{M}$ , 将其代入式(5-3)便得:

$$x_A = \frac{\frac{a_A}{M_A}}{\sum \frac{a}{M}}, \quad x_B = \frac{\frac{a_B}{M_B}}{\sum \frac{a}{M}}, \quad x_C = \frac{\frac{a_C}{M_C}}{\sum \frac{a}{M}}, \quad \dots \quad (5-4)$$

式中:  $M_A, M_B, M_C, \dots$ ——分别表示组分 A、B、C、…的分子量。

习惯上, 液相的分子分数用  $x$  表示, 气相分子分数用  $y$  表示。对理想气体而言, 气相中组分的分子分数的数值就等于它的体积分数值。而 [ppm] 仅是百万分之一体积分数的缩写。对液相来说, 每 1 [ppm] = 1 [毫克/升], 在组分含量较低时这也是常用的一种液相浓度表示法。

气相的组分浓度有时又可用组分的分压来表示。道尔顿分压定律为:

$$p_i = P y_i \quad (5-5)$$

式中:  $P$ ——总压, [大气压]或[毫米汞柱];

$p_i$ ——某组分  $i$  的分压, [大气压]或[毫米汞柱];

$y_i$ ——某组分  $i$  的分子分数。

当总压一定时, 分压与分子分数意义相当。

所以对于气体来说, 它的组分浓度的体积分数就等于分子分数, 等于分压分数, 即:

$$v_A \% = y_A \% = p_A \%$$

(2) 分子浓度和重量浓度: 是指某单位体积中所含组分的公斤分子数或组分的重量。那么有:

$$C_A = \frac{n_A}{V}, \quad C_B = \frac{n_B}{V}, \quad C_C = \frac{n_C}{V}, \quad \dots \quad (5-6)$$

$$\text{以及} \quad \bar{C}_A = \frac{G_A}{V}, \quad \bar{C}_B = \frac{G_B}{V}, \quad \bar{C}_C = \frac{G_C}{V}, \quad \dots \quad (5-7)$$

式中:  $C_A, C_B, C_C, \dots$ ——分别表示组分 A、B、C、…的分子浓度;

$\bar{C}_A, \bar{C}_B, \bar{C}_C, \dots$ ——分别表示组分 A、B、C、…的重量浓度。

液相的组成浓度常以这些方式表示。当然气相中组成浓度也可以用这些方式表示, 如煤气中含苯[克/标准米<sup>3</sup>]即是。

关于液相组成还可能碰到用当量浓度 ( $N$ ) 和滴度 ( $tt$ ) 来表示。所谓当量浓度 ( $N$ ) 系指液相单位体积中所含组分的当量数。顺便提一提,  $\frac{1}{20}$  当量浓度工业上称之为滴度 ( $tt$ )。

(3) 比重量分数和比分子分数: 是指组分的重量或公斤分子数对载体之重量或公斤分子数之比, 于是:

$$\bar{a}_A = \frac{G_A}{G - G_A - G_B - G_C - \dots}, \quad \bar{a}_B = \frac{G_B}{G - G_A - G_B - G_C - \dots} \quad (5-8)$$

$$\bar{a}_C = \frac{G_C}{G - G_A - G_B - G_C - \dots}$$

$$X_A = \frac{n_A}{n - n_A - n_B - n_C - \dots}, \quad X_B = \frac{n_B}{n - n_A - n_B - n_C - \dots}$$

$$X_C = \frac{n_C}{n - n_A - n_B - n_C - \dots} \quad (5-9)$$

式中:  $\bar{a}_A, \bar{a}_B, \bar{a}_C, \dots$ ——分别表示溶质 A、B、C、… 的比重量分数;

$X_A, X_B, X_C, \dots$ ——分别表示溶质 A、B、C、… 的比分子分数。

当单组分吸收时, 它们和重量分数或分子分数间有如下换算关系:

$$\bar{a} = \frac{a}{1-a} \quad \text{或} \quad a = \frac{\bar{a}}{1+\bar{a}} \quad (5-10)$$

以及

$$X = \frac{x}{1-x} \quad \text{或} \quad x = \frac{X}{1+X} \quad (5-11)$$

由于在吸收中, 组分以外的气体可以认为都不溶解, 也就是载体的量保持不变, 所以运用这种浓度法进行计算时, 显得较为方便, 因此, 在以后的设备设计中多用到它。这就要求我们能够将不同浓度表示法换算为比分子分数。

例 5-1 在合成氨生产中, 已知进铜洗塔各组分的气量如下表所列。

表 5-1 进铜洗塔各组分气量

组 分 $i$	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> +Ar	O <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	总 $V$
气 量 $V_i$	2160.6	720.2	93.6	6.0	35.2	3.0	2.0	3020.6

试求其中 CO 的 (1) 分子分数; (2) 比分子分数。

解 (1) CO 的分子分数:

$$y = \frac{93.6}{3020.6} \times 100\% = 3.1\%$$

(2) 考虑到铜液吸收 CO 时, CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 都能被溶解, 所以其比分子分数应为:

$$Y_{CO} = \frac{93.6}{3020.6 - (93.6 + 6.0 + 3.0 + 2.0)} = 0.0321$$

例 5-2 已知 1 [大气压], 20 [°C] 时氨在水中的溶解度数据为:

克氨/1000 克水	13	55	70	100
氨的分压 [毫米汞柱]	18	35	46	70

试将平衡数据换算为  $x-y$  与  $X-Y$  的形式。分压与分子分数的关系为  $y_i = \frac{p_i}{P}$ 。

解 以第一个数据为例

$$x = \frac{13/17}{13/17 + 1000/18} = \frac{0.765}{0.765 + 55.6} = 0.0136$$

$$y = \frac{18}{760} = 0.0237$$

$$X = \frac{x}{1-x} = \frac{0.0136}{1-0.0136} = 0.0138$$

$$Y = \frac{y}{1-y} = \frac{0.0237}{1-0.0237} = 0.0243$$

计算结果如下:

$x$	0.0136	0.0552	0.0691	0.0957
$y$	0.0237	0.0460	0.0605	0.0921
$X$	0.0138	0.0585	0.0743	0.106
$Y$	0.0243	0.0483	0.0803	0.101

## 2. 气体在液体中的溶解度

(1) 气体在液体中的溶解度：气体与液体接触，则气体溶解在液体中，造成一定的溶解度。在气液两相经过相当长时间的接触后，溶解度逐渐趋近于一极限，称为平衡溶解度。这时气液两相达到平衡，气体溶解过程终止。平衡溶解度的大小随物系、温度、压强而异，通常由实验测定。它是溶质吸收的极限，也是分析吸收操作的基础。

溶于液体中的气体，作为溶质，必然产生一定的分压。分压大小表示该溶质回到气相的能力。当溶质产生的分压与气相中该组分的分压相等时，气液达到平衡，溶解过程终止。因此，气体混合物中每一组分可以被吸收的程度，不但与气体混合物中该组分的分压有关，也与其溶解后产生的分压有关。例如，氨溶于硫酸溶液时，只要有游离酸存在，氨在液面上的分压就可看作等于零，这是因为组分气体与溶液可生成稳定的化合物的缘故。又如，氨溶于水中时它的分压也很小，但氧溶于水中时产生的分压就很大，其他气体通常介乎其间，这就是通常说的氨易溶于水，氧微溶于水。可见，溶液中溶解气体的分压愈低，则其溶解度愈大。图 5-3、5-4 和 5-5 表示三种气体溶液的浓度与分压的关系，它们是溶解度极高的氨、溶解度适中的二氧化硫以及溶解度极低的氧气。

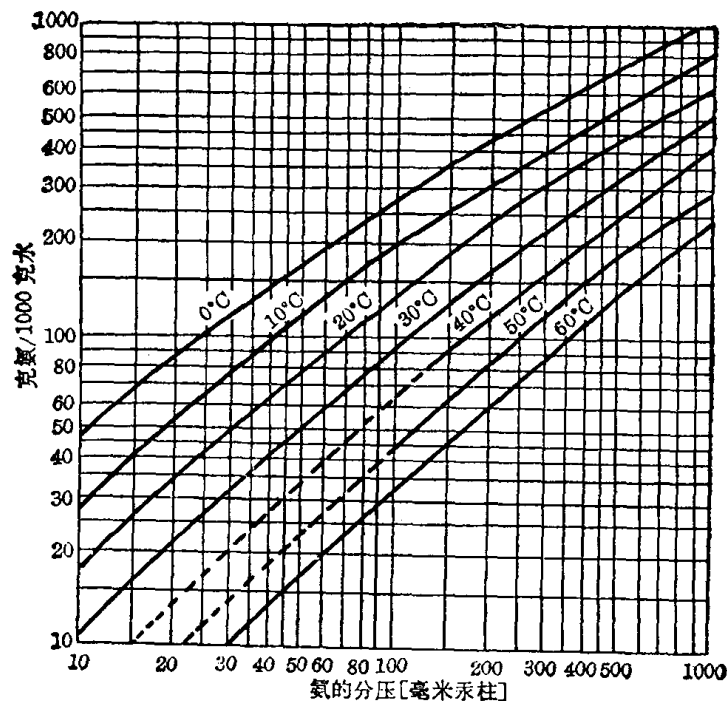


图 5-3 氨在水中的溶解度

应注意：这并不是说对溶液中发生较高分压的气体就无法得到一定浓度的溶液了。要获得某种气体一定浓度的溶液，关键在于和液体接触的气相中该气体的分压。“易溶”气体仅需较低的分压就能达到一定浓度；而“微溶”气体需要较高的分压，方能得到同样的浓度。例如，从三个图可以看出，在温度为 30[°C]时，要想得到浓度为 1000[克]水中含 50[克]的气

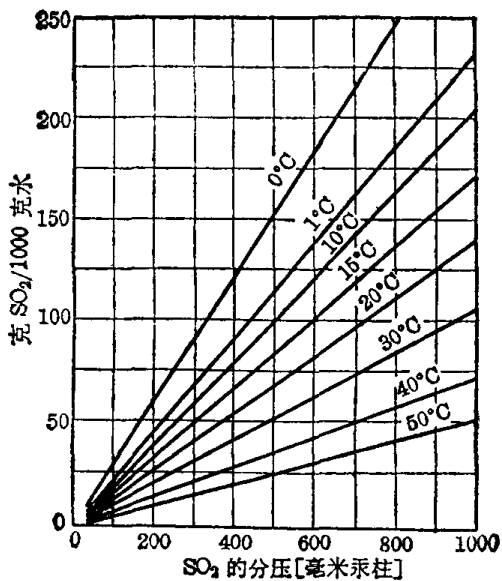


图 5-4 二氧化硫在水中的溶解度

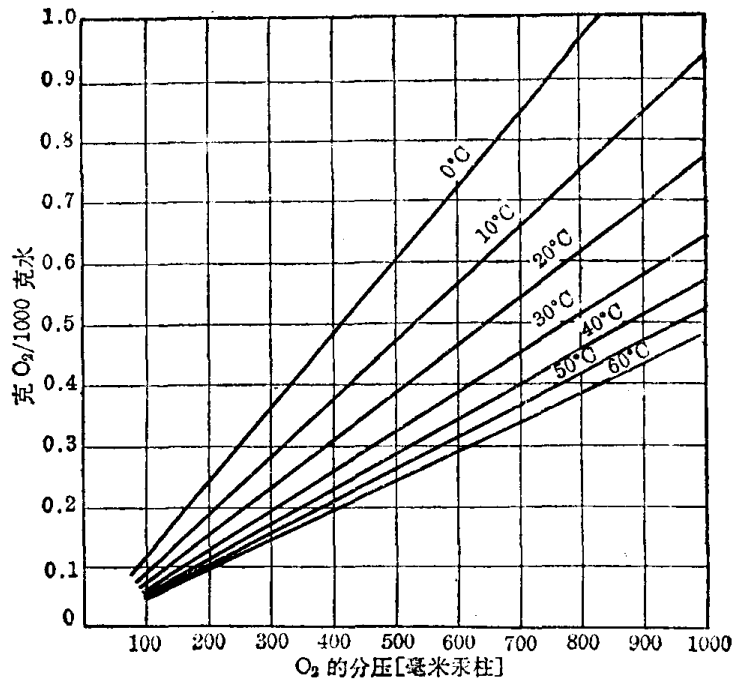


图 5-5 氧在水中的溶解度

体溶液,对氨来说,只要气相中氨的分压为50[毫米汞柱]即可;而对二氧化硫则须要其分压约为460[毫米汞柱];对氧气,所需的分压大大超出了图示的范围。

由以上的讨论可知,气体溶于液体的关键在于和液体相接触的气相中该组分分压的大小,只要其分压大于它在溶液中产生的分压,吸收便会继续进行,直到平衡。当气液两相呈动态平衡时,气相中组分的分压必与液相中该组分所发生的分压相等。此时,溶液达到了极限浓度,也就是该组分气体的最大溶解度。比如,对每1000[克]水中含氨50[克]的溶液来说,只要和它接触的气相中氨的分压大于50[毫米汞柱],吸收便会进行下去,组分不断地从气相向液相传递;反之,如果气相中氨的分压小于50[毫米汞柱],那么传质方向便反转,由液相向气相传递,这种情况称之为解吸或提馏。假如和上述30[°C]的氨水溶液接触的常压混合气中氨的含量为13.1%,其分压为100[毫米汞柱],比50[毫米汞柱]为大,当然氨可继续溶解,但氨在水中的最大浓度也只能为1000[克]水中含氨93[克],原因是在30[°C]时,要发生100[毫米汞柱]的氨分压,所需水溶液之浓度为93[克氨/1000克水]。可见,溶解是有一定限度的。

上述例子具体说明了气体吸收的推动力是组分在气相主体的分压与它的溶液所发生的分压之差,此差值只有在平衡时才等于零。传质的方向取决于气相中组分的分压是大于还是小于溶液的平衡分压。

气体的平衡溶解度当然也不是不可改变的,如气相的总压很高,组分气体的溶解度就要受总压的影响而变化。但在总压约于5[大气压]以下时,这种影响较小,可以略而不计。重要的是温度,温度上升,气体的溶解度将显著下降。例如,重量浓度为25%的氨水溶液,由图5-3可见,其平衡分压在20[°C]时为227[毫米汞柱],而在30[°C]时,则增为352[毫米汞柱]了。因此,在不少吸收操作中,为了不使温度上升,往往在进塔液体管路上装设冷却器,以维持较低的温度。

(2) 亨利定律: 随着对气液相间平衡关系的大量实验数据的积累,发现很多气体在较小浓度时,其溶解度曲线可看作通过坐标原点的直线。这一现象可作如下描述:在一定温度

下,压强不很高时,对于稀溶液,当气液相间达到平衡时,气体组分在液体中的浓度和它在气相中的分压成正比。如用数学式表达,则有如下形式:

$$C = Hp^* \quad (5-12)$$

式中:  $p^*$ ——平衡时组分气体在溶液面上的分压, [大气压] 或 [毫米汞柱];

$H$ ——溶解度系数, 其值随温度的升高而减小。

上式习惯上称它为亨利定律。式中溶解度系数的单位由式(5-12)可知:

$$\left[ \frac{\text{公斤分子}}{\text{米}^3 \times \text{绝对大气压}} \right] \text{ 或 } \left[ \frac{\text{公斤分子}}{\text{米}^3 \times \text{毫米汞柱}} \right]$$

由此,  $H$  的物理意义不难理解为被吸收气体的分压等于 1 [大气压] 时的溶液浓度 [公斤分子/米<sup>3</sup>]。故对易溶气体(如 HCl、NH<sub>3</sub>),  $H$  的值很大; 难溶气体(如 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>),  $H$  的值很小; 对溶解度适中的气体,  $H$  的值介乎其间。

如果溶液的浓度, 改用溶液中所含可溶气体的分子分数  $x$  来表示, 那么因它与浓度  $c$  有如下关系:

$$c = \frac{\gamma x}{Mx + M^0(1-x)} = \gamma_M x \quad (5-13)$$

式中:  $\gamma$ ——溶液的重度, [公斤/米<sup>3</sup>];

$M$ ——可溶气体的分子量;

$M^0$ ——纯吸收剂的分子量;

$$\gamma_M = \frac{\gamma}{Mx + M^0(1-x)} = \text{溶液的分子浓度 [公斤分子/米}^3\text{]}, \text{ 对于稀溶液就等于 } \frac{\gamma}{M^0}。$$

将式(5-13)代入式(5-12), 则对于稀溶液, 亨利定律又可表示为如下形式:

$$p^* = Ex \quad (5-14)$$

式中:  $E$ ——亨利系数, 等于  $\frac{\gamma}{M^0 H}$ , 其单位与  $p^*$  相同。

式(5-14)为一直线方程, 式中的亨利系数  $E$  为表示各种气体在溶液中溶解度的一个常数, 是此直线的斜率。对于同一物系, 其值随温度而变化。一些工业上常见的气体溶解于水中的亨利系数  $E$  之值, 列于表 5-2 中。利用亨利系数值和式(5-14), 可以方便地求取气液相的平衡浓度。

应该指出的是, 亨利定律是一个稀溶液定律, 仅适用于稀溶液中的溶质, 因此, 它对常压或接近常压下的难溶气体较为适合; 对易溶气体就只适用于低浓度的狭小范围。因为随着液相中溶解气体的浓度不断增加, 气相分压则逐渐偏离直线, 一般都对亨利定律发生偏差。

亨利定律中的压强  $p^*$  为与液相平衡时组分气体的分压, 而不是总压, 并且亨利定律通常也只能用于气相总压(或组分分压)接近常压和不太高的情况。如遇操作压强较高时, 则应以气体的逸度代替压强进行计算, 其具体计算方法可参阅有关专书。

从以上讨论可知, 亨利定律只反映了稀溶液中气液相间的平衡规律, 然而工业上也常常遇到具有一定压强的真实气体和具有一定浓度的真实溶液问题, 由于此时亨利定律不再适用, 所以为了满足生产的需要, 常常通过实验测定以求气液相间的平衡数据, 分别列表或标绘成图, 以备实际应用。不过, 使用这类手册时应注意它们的单位, 必要时加以换算, 以符合我们所用计算式的要求。

为了实用上方便起见, 亨利定律的表达式还可以作如下改变: 由道尔顿分压定律有

表 5-2 一些气体在不同温度时的亨利系数值

气体	温度 [°C]														
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80	90

$E \times 10^{-4}$  [大气压]

H <sub>2</sub>	5.79	6.08	6.36	6.61	6.83	7.07	7.29	7.42	7.51	7.60	7.65	7.65	7.61	7.55	7.51	7.45
N <sub>2</sub>	5.29	5.97	6.68	7.38	8.04	8.65	9.24	9.85	10.4	10.9	12.0	12.6	12.5	12.6	12.6	12.6
空气	4.82	4.88	5.49	6.07	6.64	7.20	7.71	8.23	8.70	9.11	9.46	10.1	10.5	10.7	10.8	10.7
CO	3.52	3.96	4.42	4.89	5.36	5.80	6.20	6.59	6.96	7.29	7.61	8.21	8.45	8.45	8.46	8.46
O <sub>2</sub>	2.55	2.91	3.27	3.64	4.01	4.38	4.75	5.07	5.35	5.63	5.88	6.29	6.63	6.87	6.99	7.01
CH <sub>4</sub>	2.24	2.59	2.97	3.37	3.76	4.13	4.49	4.86	5.20	5.51	5.77	6.26	6.66	6.82	6.92	7.01
NO	1.69	1.93	1.93	2.42	2.64	2.87	3.10	3.31	3.52	3.72	3.90	4.18	4.28	4.48	4.52	4.54
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.26	1.89	1.55	2.86	2.63	3.02	3.42	3.83	4.23	4.63	5.00	5.65	6.23	6.61	6.87	6.92

$E \times 10^{-3}$  [大气压]

C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.52	6.53	7.68	8.95	10.2	11.4	12.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N <sub>2</sub> O	—	1.17	1.41	1.66	1.98	2.25	2.59	3.02	—	—	—	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub>	0.728	0.876	1.04	1.22	1.42	1.64	1.86	2.09	2.33	2.57	2.83	3.41	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.72	0.84	0.96	1.08	1.21	1.33	1.46	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl <sub>2</sub>	0.268	0.33	0.394	0.455	0.53	0.596	0.66	0.73	0.79	0.85	0.89	0.96	0.98	0.96	0.95	—
H <sub>2</sub> S	0.268	0.315	0.367	0.413	0.483	0.545	0.609	0.676	0.745	0.814	0.884	1.03	1.19	1.35	1.44	1.048

$E \times 10^{-2}$  [大气压]

Br <sub>2</sub>	0.213	0.275	0.366	0.466	0.593	0.737	0.905	1.09	1.33	1.58	1.91	2.51	3.21	4.04	—	—
SO <sub>3</sub>	0.165	0.20	0.242	0.29	0.35	0.408	0.479	0.56	0.652	0.753	0.86	1.10	1.37	1.68	1.98	—

$$p = Py$$

代入式(5-14)中, 则得:

$$y^* = \frac{E}{P}x = mx \quad (5-15)$$

式中:  $P$ ——混合气体总压, [大气压];

$y^*$ ——以分子分数表示的气相平衡浓度;

$m$ ——相平衡常数。

如果溶质与溶剂的化学结构相近, 比如石油工业中用液态烃吸收烃蒸气时, 所形成的溶液为理想溶液, 而气相又服从道尔顿分压定律时, 此时气液相的平衡关系可用拉乌尔定律描述

$$p^* = P^0x \quad (5-16)$$

式中:  $P^0$ ——组分的饱和蒸气压, [大气压]或[毫米汞柱]。

结合道尔顿分压定律得:

$$m = \frac{y^*}{x} = \frac{p^*}{Px} = \frac{P^0x}{Px} = \frac{P^0}{P} \quad (5-17)$$

如在高压下, 或溶液是非理想溶液, 上式便不成立。不过, 对中压(30~40[大气压])法吸收分离石油裂解气时, 仍可按此近似地计算吸收时的气液相平衡。

在吸收过程中由于认为惰性组分(或载体)的量不变, 故两相组成用比分子分数表示来进行计算比较方便, 此时将式(5-15)中的  $y^*$ 、 $x$  分别用比分子分数  $Y^*$ 、 $X$  替代, 则可得:

$$Y^* = \frac{mX}{1 + (1-m)X} \quad (5-18)$$

所以对稀溶液, 亨利定律又可表示为:

$$Y^* = mX \quad (5-19)$$

对浓溶液, 如认为式(5-19)中的相平衡常数  $m$  也随溶液的浓度而变, 则上式也可以应用。不过, 此时须要有随溶液浓度而变化了的  $m$  值, 它往往需要由实验来确定。在吸收计算中, 式(5-19)应用最广。

例 5-3 已查得总压为 1[大气压]、温度为 20[°C]时,  $H_2$  溶解在水中的亨利系数  $E = 6.83 \times 10^4$ [大气压/分子分数], 试转换成  $p-x$  和  $y-x$  间的平衡关系式; 又若气相中  $H_2$  的分压为 200[毫米汞柱]时, 计算 100[公斤]水中能溶解多少[公斤] $H_2$ ?

解 由  $E$  值可见,  $H_2$  在水中的溶解度很小, 所以水中  $H_2$  浓度很小, 此时

$$H = \frac{\gamma}{M^0 E} = \frac{998}{6.83 \times 10^4 \times 18} = 8.1 \times 10^{-4} \text{ [大气压} \cdot \text{米}^3/\text{公斤分子]}$$

故平衡式为:

$$p^* = C/8.1 \times 10^{-4}$$

在题示条件下, 气相服从道尔顿分压定律,  $p = Py$ , 所以

$$y^* = \frac{E}{P}x = 6.83 \times 10^4 x$$

当气相  $H_2$  分压为 200[毫米汞柱]时,

$$C = Hp^* = 8.1 \times 10^{-4} \times \frac{200}{760} = 2.14 \times 10^{-4} \text{ [公斤分子/米}^3\text{]}$$

因为溶液浓度很小, 所以 100[公斤]水中溶解的  $H_2$  量为:

$$G = \frac{100}{998} \times 2.14 \times 10^{-4} \times 2 = 4.29 \times 10^{-5} [\text{公斤}]$$

## 二、吸收剂的用量

### 1 物料衡算

图 5-6 所示的是一种逆流操作填料吸收塔的物质衡算。因其在吸收操作中，吸收剂和惰性气体的量在通过塔身时基本上没有变化，由于在作物料衡算时，用比分子分数来表示气液两相组成最为方便，故设：

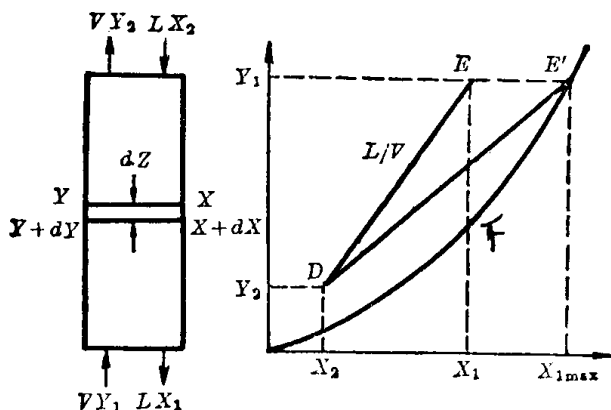


图 5-6 逆流操作填料吸收塔的物质衡算

$V$  = 单位时间通过吸收塔的干惰性气体量，[公斤分子/小时]；

$L$  = 单位时间通过吸收塔的吸收剂量，[公斤分子/小时]；

$Y$ 、 $Y_1$  及  $Y_2$  = 在塔的任何截面、塔底（气体入口）及塔顶（气体出口）的气相组成，以比分子分数表示；

$X$ 、 $X_1$  及  $X_2$  = 在塔的任何截面、塔底（液体出口）及塔顶（液体入口）的液相组成，以比分子分数表示。

现在考虑塔中任意截面，其气液组成为  $Y$ 、 $X$ ，与其下面相距一微分距离  $dZ$  截面之间的物料衡算。由于气液两相在塔内连续接触，故两相的组成在吸收塔中沿塔高逐点不同，所以图中下一截面上的组成应为  $Y+dY$  及  $X+dX$ 。因为是稳定操作，组分的收支必须平衡，即由此段气相所移去的组分量必为同段液相所全部吸收。因此塔的任何微分段上的物料衡算为：

$$VdY = LdX \quad (5-20)$$

同理，如从截面  $YX$  至塔底一段作物料衡算，得：

$$V(Y_1 - Y) = L(X_1 - X) \quad (5-21)$$

亦即：

$$Y = \frac{L}{V} X + \left( Y_1 - \frac{L}{V} X_1 \right) \quad (5-22)$$

在稳定操作的条件下， $V$  和  $L$  是定值，故上式为通过点  $(X_1, Y_1)$  的直线式，其斜率为  $\frac{L}{V}$ ，称之为液气比。

如果作全塔物料衡算，便有：

$$V(Y_1 - Y_2) = L(X_1 - X_2) \quad (5-23)$$

比较式 (5-21) 与 (5-23)，显而易见，此同一直线又通过点  $(X_2, Y_2)$ 。如图 5-6 中右图所示， $D$  点  $(X_2, Y_2)$  和  $E$  点  $(X_1, Y_1)$  分别代表吸收塔塔顶与塔底的组成。直线  $\overline{DE}$  联结着气液相进出口处的组成，在此线上任一点代表着塔内某一截面上的操作状况（对应的  $Y$  和  $X$  关系），因此，此直线便称为吸收操作线。其对应的方程称为操作线方程，方程的必要条件是在稳定状态下的连续操作，在通常的工业吸收操作中是符合此条件的，所以它在填料塔设计和吸收剂用量计算中获得广泛应用。



从操作线和平衡线的关系可以说明吸收过程的情况。在气体溶解度一节中曾提到气体吸收的推动力是组分在气相主体的分压和它的溶液所发生的平衡分压间的差值。换句话说，在吸收时两相的实际浓度与其相应的平衡浓度不等。因此，吸收时的推动力就用气液两相的实际浓度与其相应的平衡浓度之差来表示，即：

$$\text{推动力} = \text{实际浓度} - \text{平衡浓度}$$

如图 5-6 中所示，操作线  $DE$  上任一点代表吸收塔中某一截面上气液相的实际浓度，即实际操作情况，所以也称为操作点。 $E$  点的液相实际浓度为  $X_1$ ，气相实际浓度为  $Y_1$ 。吸收的推动力用气相组分浓度来表示时为  $\Delta Y = Y_1 - Y^*$ （即  $EF$  线段）， $Y^*$  是与液相实际浓度  $X_1$  相平衡的气相浓度；当用液相组分浓度来表示时为  $\Delta X = X^* - X$ （即  $EE'$  线段）， $X^*$  是与气相实际浓度  $Y_1$  相平衡的液相浓度，图中用  $X_{1\max}$  来表示。 $\Delta Y$  或  $\Delta X$  表示了该截面上实际操作点偏离平衡浓度的程度，所以操作线偏离平衡线的程度越大，吸收推动力也就越大。至于吸收操作的推动力究竟用气相浓度差来表示，还是用液相浓度差来表示，需根据具体情况决定。

吸收操作的推动力与生产强度有关，若能提高推动力，必将有助于吸收速率的提高。为提高推动力，在选定吸收操作的工艺条件时，降低吸收剂温度、选择对组分气体溶解度较大的吸收剂，或者改为化学吸收等，都是使平衡曲线下移的有效措施。反过来，如提高吸收操作的总压强，便有利于操作状态点的位置上移，这样也能增加吸收推动力，提高生产强度。此外，如操作线  $DE$  位于平衡线的下方，此时气相的实际浓度小于对应的平衡浓度  $Y < Y^*$ ，或液相实际浓度大于对应的平衡浓度  $X > X^*$ ，在塔中进行的就不再是吸收，而是解吸过程了。

## 2. 液气比与吸收剂的用量

上述吸收操作线纯粹由物料衡算而得，其中并未包括吸收操作温度、压力以及相际接触是否良好等因素，而要想解决吸收剂的用量问题，必须将其连同平衡曲线，从传质角度一并考虑。

通常吸收操作中所要处理的气量  $V$ ，塔的气相进出口浓度  $Y_1$  和  $Y_2$ ，以及吸收剂的进塔组成  $X_2$  都是由生产任务和工艺要求所规定的。所以操作线的一端  $D$  点业已确定（图 5-6）， $E$  点位置将随操作线的斜率  $(L/V)$  而变化，其中  $L$  为吸收剂的用量。减少  $L$ ，则  $L/V$  也变小，塔底排出液的组成浓度就增高，但传质所需平均推动力  $\Delta Y_m$  相应降低，吸收困难，两相接触时间要长，从而要增加塔高。当  $L$  小到某值时，操作线与平衡线相交（或相切）（图 5-6，5-7），因为这时的吸收推动力  $\Delta Y = 0$ ，于是要求相际接触时间为无限长，塔高为无限高，实际上已不可能操作。但这时吸收剂的用量却为最小，而排出液的组成浓度又达到最大，说明了它是选取吸收剂最小用量的极限。因此，此交（切）点就是吸收剂用量的低限，这时的斜率写为  $L_{\min}/V$ 。由此可见，对一定的气体处理量来说，操作线的斜率  $L/V$  取决于吸收剂的用量。此重要比值称为液气比，或称吸收剂的单位耗用量。在实际生产中，吸收剂的用量必须大于吸收剂单位耗用量的最小值  $L_{\min}/V$ 。对于一定的吸收系统，此最小液气比可以用图解法确定。但是，如果气液系统服从

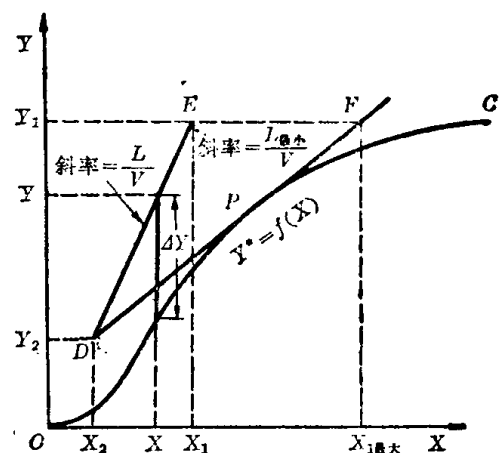


图 5-7 液气比的计算

因此，此交（切）点就是吸收剂用量的低限，这时的斜率写为  $L_{\min}/V$ 。由此可见，对一定的气体处理量来说，操作线的斜率  $L/V$  取决于吸收剂的用量。此重要比值称为液气比，或称吸收剂的单位耗用量。在实际生产中，吸收剂的用量必须大于吸收剂单位耗用量的最小值  $L_{\min}/V$ 。对于一定的吸收系统，此最小液气比可以用图解法确定。但是，如果气液系统服从